

Практическое занятие № 3

Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)¹

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется **термодинамикой**. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях. При химических, реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются **экзотермическими**, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, - **эндотермическими**. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы - закона сохранения материи. Теплота (Q), поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A): $Q = \Delta U + A$.

Внутренняя энергия системы U - это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д. Внутренняя энергия - это полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является **функцией состояния**, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU - изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния (U_1) в конечное (U_2).

Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$;

¹ При решении задач этого раздела см. табл. 1.

$$\gg U_2 < U_1, \gg \Delta U < 0.$$

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A - это работа против внешнего давления, т. е. в первом приближении $A = p\Delta U$, где ΔU - изменение объема системы ($U_2 - U_1$). Так как большинство химических реакций проводят при постоянном давлении, то для изобарно - изотермического процесса ($p = const, T = const$) теплота Q_p будет равна

$$Q_p = \Delta U + p\Delta U;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + (V_2 - V_1)p;$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. Величину H называют **энтальпией**. Таким образом, теплота при $p = const$ и $T = const$, приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно - изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения). $Q_p = \Delta H$

Энтальпия (H), как и внутренняя энергия (U), является функцией состояния, ее изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода.

Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (Q_v) ($V = const; T = const$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы ΔU . $Q_v = \Delta U$. Теплоты химических процессов, протекающих при $p, T = const$; и $V, T = const$, называют **тепловыми эффектами**.

При экзотермических реакциях $Q_p > 0$ энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических $Q_p < 0$ энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через ΔH . В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1840): «Тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода». Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект реакции ($\Delta H_{x, p}$) равен сумме теплот образования ($\Delta H_{обр}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в

уравнении реакции».

В табл. 1 даны стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH^0_{298} некоторых веществ, значениями которых следует пользоваться при решении соответствующих задач.

Таблица 1

Стандартные теплоты (энтальпии) образования некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} , кДж/моль
CS ₂	Г	+115,28
NO	Г	+90,37
C ₆ H ₆	Г	+82,93
C ₂ H ₄	Г	+52,28
H ₂ S	Г	-20,15
NH ₃	Г	-46,19
CH ₄	Г	-74,85
C ₂ H ₆	Г	-84,67
HCl	Г	-92,31
CO	Г	-110,52
CH ₃ OH	Г	-201,17
C ₂ H ₆ OH	Г	-235,31
H ₂ O	Г	-241,83
H ₂ O	Ж	-285,84
NH ₄ Cl	К	-315,39
CO ₂	Г	-393,51
Fe ₂ O ₃	К	-822,10
Ca(OH) ₂	К	-986,50
Al ₂ O ₃	К	-1669,80

Пример 1. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (+5) с парами воды образуются жидкая хлорокись POCl₃ и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых

эффектов, называются **термохимическими**. Термохимические уравнения, если это специально не оговорено, содержат тепловые эффекты при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя их запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

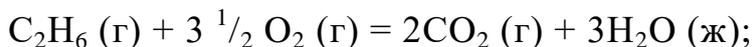
Если теплота в результате реакции выделяется $Q_p > 0$, то энтальпия системы уменьшается $\Delta H < 0$, т. е. имеет отрицательное значение.

Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:



$$\Delta H = -111,4 \text{ кДж.}$$

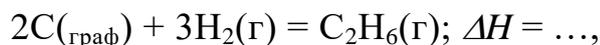
Пример 2. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением



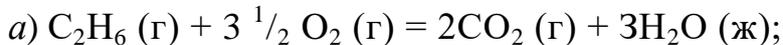
$$\Delta H = -1559,84 \text{ кДж.}$$

Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) (см. табл. 1).

Решение: Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т. е. к 25°C (298 К) и 1 атм и обозначают через ΔH_{298}^0 . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через ΔH . Следовательно, нам нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



$$\Delta H = -1559,87 \text{ кДж};$$

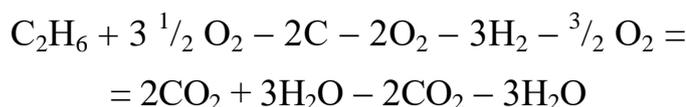


$$\Delta H = -393,51$$

кДж;



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на два, уравнение (в) — на три, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52;$$



Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{\text{обр}} = -84,67 \text{ кДж}$. К тому же результату мы придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = 2 \Delta H_{\text{CO}_2} + 3 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3 \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}$$

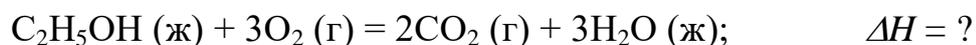
Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю,

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2 \Delta H_{\text{CO}_2} + 3 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{х.р}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = \\ &= -84,67; \end{aligned}$$

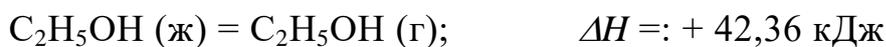
$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{\text{обр}} = -84,67 \text{ кДж.}$$

Пример 3. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$ равна + 42,36 кДж и известны теплоты образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$; $\text{CO}_2(\text{г})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (см. табл. 1).

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$. Последнюю находим из данных задачи:



$$+42,36 = -235,31 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{ж}).$$

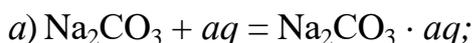
$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{ж}) = -235,31 - 42,36 = -277,67$$

Теперь вычисляем ΔH реакции, применяя следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х-р}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = 1366,87 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Растворение моля безводной соды Na_2CO_3 в достаточно большом количестве воды сопровождается выделением 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поглощается 66,94 кДж теплоты. Вычислите теплоту гидратации Na_2CO_3 (теплоту образования кристаллогидрата).

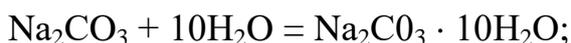
Решение. Составляем термохимические уравнения соответствующих реакций:



$$\Delta H = -25,10 \text{ кДж};$$



Теперь, вычитая уравнение (б) из уравнения (а) (см. пример 2), получаем ответ:



$$\Delta H = -92,04 \text{ кДж,}$$

т. е. при образовании $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выделяется 92,04 кДж теплоты.

Пример 5. Зная теплоты образования воды и водяного пара (см. табл. 1), вычислить теплоту испарения воды.

Решение. Задача решается аналогично задачам в примерах 3 и 4:



Вычитая уравнение (б) из уравнения (а), получаем ответ:

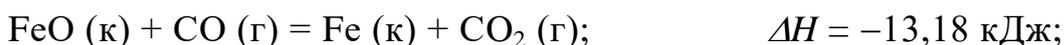
$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}); \quad \Delta H &= -241,83 + 285,84 = \\ &= +44,01 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

т. е. для перевода моля воды в пар необходимо затратить 44,01 кДж теплоты.

81. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления одного моля Fe_2O_3 металлическим алюминием. *Ответ:* $-847,7$ кДж.

82. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект. *Ответ:* $-45,76$ кДж.

83. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (+2) водородом исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: +27,99 кДж.

84. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод $\text{CS}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

Ответ: +65,57 кДж.

85. Напишите термохимическое уравнение реакции образования одного моля метана $\text{CH}_4(\text{г})$ из оксида углерода $\text{CO}(\text{г})$ и водорода. Сколько теплоты выделится в результате, этой реакции? *Ответ:* 206,1 кДж.

86. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуются сероуглерод $\text{CS}_2(\text{г})$ и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите тепловой эффект. *Ответ:* +230,43 кДж.

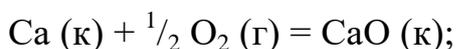
87. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 79,82 кДж.

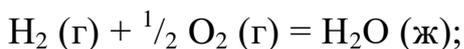
88. Вычислите теплоту образования метана исходя из следующих термохимических уравнений:



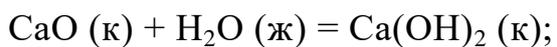
Ответ: -74,88 кДж.

89. Вычислите теплоту образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:





$$\Delta H = -285,84 \text{ кДж};$$



$$\Delta H =$$

–65,06 кДж.

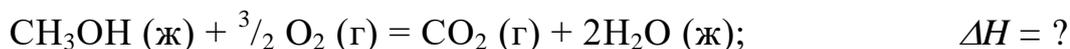
Ответ: –986,52 кДж.

90. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен –3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$: *Ответ:* +49,03 кДж.

91. При взаимодействии трех молей гемеоксида азота N_2O с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект реакции равен –877,76 кДж. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{H}_2\text{O} (\text{г})$. *Ответ:* +81,55 кДж.

92. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота $\text{NO}(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект в расчете на один моль $\text{NH}_3(\text{г})$. *Ответ:* –226,695 кДж.

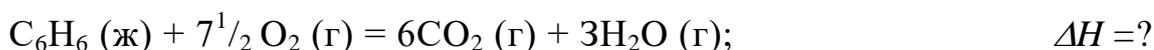
93. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH} (\text{ж})$ равна +37,4 кДж. *Ответ:* –726,62 кДж.

94. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$, если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты. *Ответ:* –277,67 кДж.

95. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением:

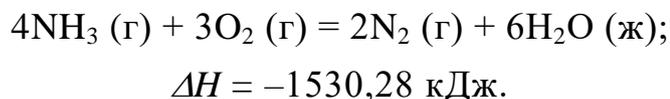


Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж. *Ответ:* –3135,58 кДж.

96. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного

моля этана $C_2H_6(g)$, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м^3 этана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 63742,86 кДж.

97. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования $NH_3(g)$. *Ответ:* $-46,19$ кДж.

98. Теплота растворения безводного хлорида стронция $SrCl_2$ равна $-47,70$ кДж, а теплота растворения кристаллогидрата $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ равна $+30,96$ кДж. Вычислите теплоту гидратации $SrCl_2$. *Ответ:* $-78,66$ кДж.

99. Теплоты растворения сульфата меди $CuSO_4$ и медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ соответственно равны $-66,11$ кДж и $+11,72$ кДж. Вычислите теплоту гидратации $CuSO_4$. *Ответ:* $-77,83$ кДж.

100. При получении одного грамм-эквивалента гидроксида кальция из CaO (к) и H_2O (ж) выделяется $32,53$ кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция. *Ответ:* $-635,6$ кДж.